

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/744832



REC'D	31 AUG 1999
WIPO	PCT

BE 99 / 094

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

18 MAI 1999

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

SIEGE
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

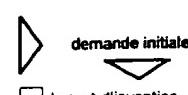
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : (1) 42.94.52.52 Télécopie : (1) 42.93.59.30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES	31/07/1998
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	98 10020
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT	59 L
DATE DE DÉPÔT	31 JUIL 1998

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

- brevet d'invention demande divisionnaire
 certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen



Établissement du rapport de recherche

 différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Bureau Duthoit Legros Associés
19, Square Dutilleul
B.P. 105
59027 Lille Cedex

n° du pouvoir permanent : références du correspondant | téléphone
0107 DBA 117 FR

date

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Verre sodo-calcique coloré foncé

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

GLAVERBEL

Société Anonyme

Nationalité (s) Belge

Adresse (s) complète (s)

Pays

Chaussée de La Hulpe, 166
B. 1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort)

Belgique

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

 oui non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

 requise pour la 1ère fois requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures au dépôt

date

n°

date

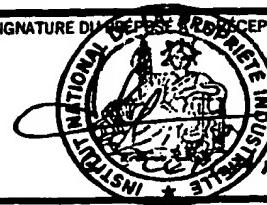
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

L. VANDENBERGHEN-TYTGAT
Chef de Service

R. DE BONTRIDDER
Chef de Service

SIGNATURE D'UN DÉPÔT PAR TÉLÉCOPIE



SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

**BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT
D'UTILITE****DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

D 9810020

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Tél. : (1) 42 94 52 52 - Télécopie : (1) 42 93 59 30**TITRE DE L'INVENTION :****Verre sodo-calcique coloré foncé**

LE (S) SOUSSIGNÉ (S) Roger De Bontridder, Chef de Service et Lucienne
Vandenberghen-Tytgat, Chef de Service représentant
GLAVERBEL - Chaussée de La Hulpe, 166 - B. 1170
Bruxelles (Watermael-Boitsfort) - Belgique

DÉSIGNE (NT) EN TANT QU'INVENTEUR (S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Dominique COSTER
Rue Maison d'Orbais, 23
B. 5032 Corroy le Château - Belgique

Marc FOGUENNE
Rue du Surtia, 28
B. 5081 Saint-Denis (Namur) - Belgique

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Jumet, le 29 Juillet 1998

0107 DBR 117 FR

GlaverbelL. VANDENBERGHEN-TYTGAT
Chef de ServiceR. DE BONTRIDDER
Chef de Service

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

Verre sodo-calcique coloré foncé

La présente invention concerne un verre sodo-calcique coloré foncé de nuance verte à bleue composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants.

L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

	Na ₂ O	10 à 20 %
	CaO	0 à 16 %
10	SiO ₂	60 à 75 %
	K ₂ O	0 à 10 %
	MgO	0 à 10 %
	Al ₂ O ₃	0 à 5 %
	BaO	0 à 2 %
15	BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
	K ₂ O + Na ₂ O	10 à 20 %

Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé d'étirage ou de flottage. Un tel ruban peut être découpé sous forme de feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique.

Lorsqu'on parle des propriétés optiques d'une feuille de verre, il est en général nécessaire de rapporter ces propriétés à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La

Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être 5 représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté 10 d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les 15 coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à x = 0,3101 et y = 0,3162. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être 20 défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrise par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en 25 pour-cent.

En fait, les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P, de la longueur d'onde dominante λ_D 30 de la lumière transmise, et du facteur de transmission lumineuse du verre (TLC5) sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

35 $TSI_\lambda = e^{-EA_\lambda}$ où A_λ est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_λ peut également être représenté par la formule

$$(I_{3\lambda} + R_{2\lambda}) / (I_{1\lambda} - R_{1\lambda})$$

où $I_{1\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, $R_{1\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, $I_{3\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et $R_{2\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille

5 par cette seconde face.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration

10 entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \sum E_\lambda \cdot S_\lambda$, dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ , E_λ est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .

- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm

15 (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2150 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda / \sum E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.

- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLA/TE).

20 - la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot U_\lambda / \sum U_\lambda$. dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

25 La présente invention concerne en particulier des verres colorés foncés de nuance verte à bleue. Ces verres sont généralement choisis pour leurs propriétés protectrices vis à vis du rayonnement solaire et leur emploi dans le bâtiment est connu. Ils sont utilisés en architecture ainsi que pour vitrer partiellement certains véhicules ou compartiments de chemin de fer.

30 La présente invention concerne un verre foncé de nuance verte à bleue hautement sélectif spécialement approprié pour entrer dans la composition de vitrages de voitures et en particulier de vitrages latéraux arrière et lunette arrière. Il est en effet important dans le domaine automobile que les vitrages de véhicules offrent une transmission lumineuse suffisante tout en présentant une transmission énergétique la plus faible possible afin d'éviter toute surchauffe de l'habitacle par temps ensoleillé. De tels vitrages peuvent être feuillettés et comprendre alors une ou plusieurs feuilles de verre selon l'invention.

L'invention fournit un verre sodo-calcique coloré composé de

constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, qui contient de 0.40 à 0.52 % en poids de FeO et présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 70 %, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.65 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 8 %.

La combinaison de ces propriétés optiques est particulièrement avantageuse en ce qu'elle offre, tout en assurant une transmission de la lumière à travers le verre suffisante pour les utilisations auxquelles il est destiné, une haute valeur de sélectivité et une faible valeur de transmission dans l'ultraviolet. Ceci permet à la fois d'éviter l'échauffement intérieur des volumes délimités par des vitrages selon l'invention, ce qui permet d'obtenir un gain d'énergie lorsque des systèmes de conditionnement d'air sont utilisés dans lesdits volumes, ainsi que la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur de ces volumes, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet.

De préférence, le verre selon l'invention possède une sélectivité (SE4) supérieure ou égale à 1.70, de préférence à 1.75. De telles valeurs de sélectivité permettent d'optimiser l'efficacité de filtration thermique d'un vitrage pour une transmission lumineuse donnée et dès lors d'améliorer le confort des espaces vitrés en limitant leur surchauffe lors d'un fort ensoleillement.

De préférence, le verre selon l'invention offre une transmission lumineuse supérieure à 15 %, de préférence à 20 % et inférieure à 50 %, de préférence à 45 %. Ces valeurs sont bien adaptées à l'utilisation du verre en tant que vitrage latéral arrière et lunettes arrière de véhicules.

Avantageusement, la longueur d'onde dominante du verre selon l'invention est inférieure à 550 nm, de préférence à 520 nm. Des verres d'une nuance respectant ces limites supérieures sont considérés comme esthétiques.

Il est préférable qu'un verre coloré selon l'invention offre une pureté de couleur en transmission (P) supérieure à 9 %, plus préférablement encore supérieure à 10 %. De telles valeurs de pureté donnent au verre un niveau de coloration apprécié dans les usages qui sont les siens.

Le fer est en fait présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément en tant qu'agent colorant. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus

prononcée. Toutes autres considérations restant égales, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont responsables de l'absorption dans le domaine infrarouge et qui conditionnent donc TE. La valeur de TE diminue, ce qui fait augmenter celle de SE, lorsque la concentration en Fe^{2+} augmente. En favorisant la présence d'ions Fe^{2+} vis à vis des ions Fe^{3+} , l'on obtient donc une sélectivité élevée.

De préférence, le verre selon l'invention comprend en tant qu'agent colorant en plus du fer, un au moins des éléments chrome, cobalt, vanadium, sélénium, titane, cérium et manganèse. L'ajout de quantités très faibles de ces éléments permet d'ajuster les propriétés optiques du verre de façon optimale et spécialement d'obtenir un verre hautement sélectif.

On peut produire du verre ayant à peu près une coloration similaire à celle du verre selon l'invention en utilisant notamment du nickel comme agent colorant. La présence de nickel présente cependant des inconvénients, spécialement lorsque le verre doit être produit par le procédé de flottage. Dans le procédé de flottage, un ruban de verre chaud est acheminé le long de la surface d'un bain d'étain fondu de sorte que ses faces soient planes et parallèles. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain à la surface du bain, ce qui conduirait à l'entraînement d'oxyde d'étain par le ruban, on maintient une atmosphère réductrice au-dessus du bain. Lorsque le verre contient du nickel, celui-ci est partiellement réduit par l'atmosphère surmontant le bain d'étain donnant naissance à un voile dans le verre produit. Cet élément est également peu propice à l'obtention d'une valeur élevée de la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infra-rouge ce qui conduit à une valeur de TE importante. De plus, le nickel présent dans le verre peut former du sulfure NiS. Ce sulfure existe sous diverses formes cristallines, stables dans des domaines de températures différents, et dont les transformations l'une en l'autre créent des problèmes lorsque le verre doit être renforcé par un traitement de trempe thermique, comme c'est le cas dans le domaine de l'automobile et aussi pour certains vitrages du bâtiment (balcons, allèges, ...). Le verre conforme à l'invention qui ne contient pas de nickel est donc particulièrement bien adapté à la fabrication par le procédé de flottage ainsi qu'à un usage architectural ou dans le domaine des véhicules automobiles ou autres.

Les effets des différents agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ produit une coloration bleu intense.

Chrome: La présence du groupe $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation

plus poussée donne naissance au groupe $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe $[\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6]$ en $[\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4]$.

Sélénium: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que l'élément non chargé Se^0 donne une coloration rose. L'anion Se^{2-} forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

~~10 Titane: Le TiO_3 introduit dans le verre en quantité suffisante permet d'obtenir par réduction $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6]$ qui colore en violet ou $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_4]$. Cette coloration peut virer aussi au marron.~~

Manganèse: Le groupe $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6]$ dans les verres riches en alcalins crée une couleur violette.

~~15 Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes: $[\text{Ce}^{\text{IV}}]$ absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et $[\text{Ce}^{\text{III}}]$ absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.~~

~~20 Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci. En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état rédox et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.~~

~~25 Dans des formes préférées, le verre selon l'invention présente des propriétés optiques qui se situent dans les gammes définies ci-dessous:~~

$$20 \% < \text{TLA4} < 40 \%$$

$$15 \% < \text{TE4} < 25 \%$$

$$0 \% < \text{TUV4} < 5 \%$$

$$480 \text{ nm} < \lambda_D < 520 \text{ nm}$$

$$30 \quad 10 \% < \text{P} < 20 \%$$

~~La gamme de transmission lumineuse ainsi définie rend le verre selon l'invention particulièrement utile pour supprimer l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il entre dans la composition de vitrages latéraux arrière ou comme lunette arrière de véhicules. La gamme de transmission énergétique correspondante assure au verre sa haute sélectivité. Quant aux gammes de longueurs d'ondes dominantes et de pureté d'excitation, elles~~

correspondent à des nuances et une intensité de couleur particulièrement appréciées, spécialement selon les canons en vigueur en la matière actuellement dans les domaines architecturaux et automobiles.

5 Ces propriétés sont obtenues à partir des pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	1.2 à 1.85 %
FeO	0.40 à 0.50 %
Co	0.0020 à 0.0130 %
Cr_2O_3	0 à 0.0240 %
V_2O_5	0 à 0.1 %
Se	0 à 0.0015 %

10 15 L'utilisation du vanadium en tant qu'agent colorant offre l'avantage de limiter les coûts de production du verre selon l'invention de par le caractère peu onéreux de cet élément. D'autre part, le vanadium est également bénéfique à la protection de l'environnement par son caractère peu polluant et à l'obtention de la faible valeur de transmission du rayonnement ultraviolet du verre selon 20 l'invention. Le vanadium présente également une forte absorption dans le domaine du rayonnement infrarouge, ce qui est propice à l'obtention d'un verre présentant une faible transmission énergétique et une haute sélectivité. Quant au chrome, son utilisation n'est pas défavorable à la préservation des parois 25 réfractaires du four de fabrication du verre vis à vis desquelles ils ne présentent pas de risques de corrosion. L'utilisation du sélénium en tant qu'agent colorant permet d'obtenir un verre plus neutre, c'est à dire plus grisâtre, que ceux ne comprenant pas cet agent.

Selon des formes spécialement préférées, le verre selon l'invention présente des propriétés optiques situées dans les gammes suivantes:

30 $25 \% < \text{TLA}4 < 35\%$
 $15 \% < \text{TE}4 < 20\%$
 $0 \% < \text{TUV}4 < 3.5\%$
 $495 \text{ nm} < \lambda_D < 500 \text{ nm}$
 $10 \% < P < 15\%$

35 Le verre présentant des propriétés optiques comprises dans les gammes plus restreintes définies ci-dessus est particulièrement performant puisqu'il

réunit des propriétés de transmission énergétique et lumineuse optimales pour être utilisé comme vitrages latéraux arrière et lunette arrière de véhicule. Dans son utilisation architecturale, il combine ses qualités esthétiques à une importante économie d'énergie liée à une moindre sollicitation des systèmes de conditionnement d'air. Dans les utilisations en question, il est préférable que le verre selon l'invention présente une TLA4 inférieure à 30 %, plus préféablement encore inférieure à 28 %.

De telles propriétés sont obtenues à partir des pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

	Fe_2O_3	1.45 à 1.85 %
	FeO	0.40 à 0.45 %
	Co	0.0030 à 0.0120 %
	Cr_2O_3	0.0190. à 0.0230 %
15	V_2O_5	0.0350 à 0.0550 %
	Se	0 à 0.0010 %

Il est remarquable que des verres selon l'invention contenant du sélénium offrent une sélectivité supérieure ou égale à 1.65. Néanmoins, on préfère 20 que le verre selon l'invention ne contienne pas cet agent colorant, qui est cher et s'incorpore dans le verre avec un faible rendement.

Le verre selon l'invention est utilisé de préférence sous forme de feuilles ayant une épaisseur de 3 ou 4 mm pour les vitres latérales arrière et la lunette arrière de véhicules et des épaisseurs de plus de 4 mm dans le bâtiment. 25 Lorsque le verre selon l'invention entre dans la composition de vitrages feuillets, il est utilisé de préférence selon des épaisseurs de l'ordre de 2 mm.

Le verre selon l'invention possède également de préférence, une transmission lumineuse totale sous illuminant C pour une épaisseur de 5 mm (TLC5) comprise entre 15 et 35 %, ce qui le rend propice à supprimer 30 l'éblouissement par la lumière du soleil lorsqu'il est utilisé dans le bâtiment.

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule d'une pièce d'un bâtiment utilisant un tel verre comme vitrage.

35 Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces

matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est ajouté sous forme de potée ou de composés contenant du fer réduit (FeO), le cobalt sous forme de sulfate hydraté, tel que $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou d'oxydes, le chrome sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Le sélénium est ajouté sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 , ou 10 ZnSeO_3 . Le titane est lui introduit sous forme de TiO_2 , ou d'un oxyde mixte. Quant au manganèse, il est introduit sous forme d'oxyde ou de sel.

D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention, que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque 15 la présence de ces impuretés ne confère pas au verre des propriétés hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

EXEMPLES 1 à 55

20 Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Les tableaux IIa et IIb donnent les propriétés optiques et les proportions en poids des agents colorants d'un verre comprenant ou non le sélénium parmi ses agents colorants. Ces proportions sont déterminées 25 par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO_2	71.5 à 71.9 %	Sable	571.3
Al_2O_3	0.8 %	Feldspath	29.6
CaO	8.8 %	Chaux	35.7
MgO	4.2 %	Dolomie	167.7
Na_2O	14.1 %	Na_2CO_3	189.4
K_2O	0.1 %	Sulfate	5.0
SO_3	0.05 à 0.45 %		

Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate. Dans ce cas, les proportions des autres matériaux sont adaptées afin que la composition du verre demeure inchangée.

TABLEAU IIa

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	Se (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4	TUV4 (%)
1	1.80	0.49	31	261	20	2	505.4	9.5	34.0	18.4	1.85	0.9
2	1.70	0.44	61	51	34	3	495.3	12.0	35.1	19.4	1.80	1.2
3	1.81	0.45	58	10	237	9	526.3	8.4	30.3	15.8	1.92	2.0
4	1.67	0.45	75	950	124	5	505.3	8.7	29.9	16.7	1.79	0.6
5	1.71	0.43	81	354	9	3	494.0	12.7	31.8	18.3	1.74	1.2
6	1.58	0.42	67	519	168	14	528.6	7.2	31.4	18.4	1.71	2.1
7	1.68	0.42	78	215	7	12	500.2	7.2	30.7	18.3	1.68	1.7
8	1.42	0.41	78	7	241	8	494.0	13.1	31.9	18.3	1.74	5.0
9	1.55	0.43	82	910	78	3	495.0	13.3	30.0	17.1	1.76	1.5
10	1.47	0.41	69	257	175	9	498.4	9.6	32.6	18.5	1.76	3.7
11	1.63	0.41	75	497	15	12	502.4	6.9	29.5	17.2	1.71	1.4

TABLEAU IIb

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4	TUV4 (%)
12	1.68	0.46	59	343	197	500.7	11.2	32.8	17.2	1.91	2.2
13	1.62	0.44	60	707	199	501.6	10.8	32.9	17.5	1.88	2.2
14	1.62	0.43	76	469	197	495.9	14.0	31.6	17.4	1.82	2.6
15	1.66	0.43	72	710	100	497.4	12.2	31.8	17.4	1.83	1.9
16	1.59	0.43	100	397	200	491.9	18.2	28.7	16.5	1.74	2.5
17	1.57	0.43	82	465	203	494.4	15.1	31.8	17.8	1.79	2.9
18	1.59	0.42	103	782	193	492.9	17.3	28.0	16.3	1.72	2.2
19	1.63	0.42	74	525	201	497.7	12.7	32.2	17.6	1.83	2.4
20	1.52	0.42	104	399	108	489.3	20.1	30.4	17.9	1.70	3.1
21	1.59	0.42	58	409	197	496.5	13.5	30.8	17.2	1.79	2.2
22	1.59	0.42	63	711	190	502.4	10.3	33.5	18.2	1.84	2.1
23	1.66	0.41	102	623	199	494.3	15.6	28.4	16.6	1.72	1.9
24	1.83	0.50	122	307	137	495.9	14.2	22.1	12.2	1.81	0.5

TABLEAU IIb (suite)

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4	TUV4 (%)
25	1.71	0.48	60	510	150	499.9	11.6	31.5	15.9	1.98	1.6
26	1.51	0.42	80	462	292	496.5	14.3	31.3	17.4	1.80	3.1
27	1.64	0.42	92	426	295	496.4	14.5	29.2	16.5	1.77	2.2
28	1.57	0.42	72	469	204	496.6	13.1	33.4	18.4	1.81	2.8
29	1.63	0.41	84	497	202	495.9	14.0	31.0	17.4	1.79	2.3
30	1.56	0.40	62	329	204	498.3	11.7	35.5	19.4	1.83	3.0
31	1.51	0.42	80	462	205	494.4	15.3	32.1	17.9	1.80	1.7
32	1.64	0.42	92	426	210	494.2	15.4	29.9	17.0	1.76	1.6
33	1.80	0.47	60	260	6	496.2	12.2	32.8	17.1	1.92	1.8
34	1.78	0.49	82	0	102	492.4	16.9	29.8	15.7	1.90	2.3
35	1.79	0.48	109	516	200	493.9	17.2	25.2	13.8	1.83	1.6
36	1.69	0.49	86	261	206	494.3	16.4	28.4	14.9	1.91	2.3
37	1.68	0.48	103	576	101	490.9	19.8	26.0	14.4	1.81	1.9
38	1.59	0.49	63	431	36	492.8	15.9	32.5	16.9	1.92	2.7
39	1.53	0.47	36	75	213	501	10.9	36.3	18.1	2.01	3.2
40	1.39	0.45	108	750	114	488.2	22.8	30.0	17.3	1.73	4.4
41	1.23	0.48	88	0	109	486.5	25.5	33.8	18.6	1.82	7.7
42	1.22	0.49	61	455	15	487	23.1	36.7	19.6	1.87	7.2
43	1.42	0.44	46	65	238	496.4	13.1	37.4	19.4	1.93	1.9
44	1.77	0.47	96	931	218	498.1	14.0	24.5	13.3	1.84	1.8
45	1.63	0.46	86	178	9	489.7	18.4	32.4	18.2	1.78	1.8
46	1.78	0.48	62	813	236	508.8	9.84	28.9	14.5	1.99	2.0
47	1.58	0.45	95	247	5	488.2	21.2	30.8	17.4	1.77	1.8
48	1.78	0.48	105	878	24	492.1	17.9	24.8	13.8	1.80	1.8
49	1.41	0.48	41	950	15	494.7	12.9	38.2	20.6	1.85	1.9
50	1.42	0.45	79	0	109	490.0	17.7	36.0	20.6	1.75	1.7
51	1.41	0.49	102	852	164	489.1	22.9	28.1	16.1	1.75	1.7
52	1.39	0.48	92	750	54	488.4	21.8	31.6	17.2	1.84	1.8
53	1.70	0.49	59	190	97	495.4	13.5	34.0	17.9	1.90	1.9
54	1.75	0.435	48	0	5	495.4	11.5	38.5	22.0	1.75	1.8
55	1.68	0.43	44	879	35	506.9	8.1	36.8	20.0	1.84	1.8

NB: * = exprimé en SI à 5 mm. ill. C

REVENDICATIONS

1. Verre sodo-calcique coloré composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il contient de 0.40 à 0.52 % en poids de FeO, présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 5 70 %, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.65 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 8 %.
2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité (SF4) supérieure ou égale à 1.70, de préférence à 1.75.
- ~~3. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 ou~~
- 10 2, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse supérieure à 15 %, de préférence à 20 % et inférieure à 50 %, de préférence à 45 %.
4. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de verre de 5 mm une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 550 nm, de préférence inférieure à 15 520 nm.
5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente une pureté (P) supérieure à 9 %, de préférence supérieure à 10 %.
6. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 4, caractérisé en ce qu'il contient en plus du Fe, un au moins des agents colorants Cr, Co, V, Se, Ti, Ce, Mn.
7. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:
 - 25 $20\% < \text{TLA4} < 40\%$
 - $15\% < \text{TE4} < 25\%$
 - $0\% < \text{TUV4} < 5\%$
 - $480 \text{ nm} < \lambda_D < 520 \text{ nm}$
 - $10\% < P < 20\%$
8. Verre coloré selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

30 Fe_2O_3	1.2 à 1.85 %
FeO	0.40 à 0.50 %
Co	0.0020 à 0.0130 %
Cr_2O_3	0 à 0.0240 %
V_2O_5	0 à 0.1 %

Se 0 à 0.0015 %

9. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

25 % < TLA4 < 35 %

5 15 % < TE4 < 20 %

0 % < TUV4 < 3.5 %

495 nm < λ_D < 500 nm

10 % < P < 15 %

10. Verre coloré selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il présente une TLA4 inférieure à 30 %, de préférence inférieure à 28 %.

11. Verre coloré selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3 1.45 à 1.85 %

15 FeO 0.40 à 0.45 %

Co 0.0030 à 0.0120 %

Cr_2O_3 0.0190 à 0.0230 %

V_2O_5 0.0350 à 0.0550 %

Se 0 à 0.0010 %

20 12. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que son pourcentage en poids de FeO est supérieur à 0.42.

13. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il ne contient pas de Se parmi ses agents colorants.

25 14. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de 5 mm une transmission lumineuse sous illuminant C (TLC5) comprise entre 15 et 35 %.

15. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche d'oxydes métalliques.

16. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de feuille.

17. Verre coloré selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'un vitrage pour automobile.

18. Verre coloré selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'un vitrage feuilleté.

35 19. Verre coloré selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'une lunette arrière ou d'un vitrage latéral arrière pour automobile.

réunit des propriétés de transmission énergétique et lumineuse optimales pour être utilisé comme vitrages latéraux arrière et lunette arrière de véhicule. Dans son utilisation architecturale, il combine ses qualités esthétiques à une importante économie d'énergie liée à une moindre sollicitation des systèmes de conditionnement d'air. Dans les utilisations en question, il est préférable que le verre selon l'invention présente une TLA4 inférieure à 30 %, plus préférablement encore inférieure à 28 %.

De telles propriétés sont obtenues à partir des pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

	Fe_2O_3	1.45 à 1.85 %
	FeO	0.40 à 0.45 %
	Co	0.0030 à 0.0120 %
	Cr_2O_3	0.0190 à 0.0230 %
15	V_2O_5	0.0350 à 0.0550 %
	Se	0 à 0.0010 %

Il est remarquable que des verres selon l'invention contenant du sélénium offrent une sélectivité supérieure ou égale à 1.65. Néanmoins, on préfère que le verre selon l'invention ne contienne pas cet agent colorant, qui est cher et 20 s'incorpore dans le verre avec un faible rendement.

De préférence, le verre selon l'invention présente un pourcentage en poids de FeO supérieur à 0.42.

Le verre selon l'invention est utilisé de préférence sous forme de feuilles ayant une épaisseur de 3 ou 4 mm pour les vitres latérales arrière et la 25 lunette arrière de véhicules et des épaisseurs de plus de 4 mm dans le bâtiment. Lorsque le verre selon l'invention entre dans la composition de vitrages feuillets, il est utilisé de préférence selon des épaisseurs de l'ordre de 2 mm.

Le verre selon l'invention possède également de préférence, une transmission lumineuse totale sous illuminant C pour une épaisseur de 5 mm 30 (TLC5) comprise entre 15 et 35 %, ce qui le rend propice à supprimer l'éblouissement par la lumière du soleil lorsqu'il est utilisé dans le bâtiment.

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule d'une pièce d'un bâtiment utilisant 35 un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces

Se 0 à 0.0015 %

9. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

25 % < TLA4 < 35 %

5

15 % < TE4 < 20 %

0 % < TUV4 < 3.5 %

495 nm < λ_D < 500 nm

10 % < P < 15 %

10. Verre coloré selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il présente une TLA4 inférieure à 30 %, de préférence inférieure à 28 %.

11. Verre coloré selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

15 Fe_2O_3 1.45 à 1.85 %

FeO 0.40 à 0.45 %

Co 0.0030 à 0.0120 %

Cr_2O_3 0.0190 à 0.0230 %

V_2O_5 0.0350 à 0.0550 %

Se 0 à 0.0010 %

20 12. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que son pourcentage en poids de FeO est supérieur à 0.42.

13. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il ne contient pas de Se parmi ses agents colorants.

25 14. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de 5 mm une transmission lumineuse sous illuminant C (TLC5) comprise entre 15 et 35 %.

15. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche d'oxydes métalliques.

16. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 30 15, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de feuille.